

ЭФФЕКТЫ СРЕДЫ * И рН В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Р. БЕЙТС

SOLUTE-SOLVENT INTERACTIONS,

1969, PP. 45—96

I. ВВЕДЕНИЕ

Несколько слов о целях настоящей работы. Термин «рН» в заглавии, по-видимому, чрезмерно ограничен; здесь, как и почти во всей литературе, он используется для краткого обозначения понятия «шкала кислотности». Вероятно, эта неточность простительна, потому что шкала рН, несомненно, лучшая из всех известных шкал кислотности; кроме того, предприятиями, изготовляющими приборы, уже выпущено большое число рН-метров. Инструкции к рН-метрам не запрещают использовать эти приборы для измерений в неводных растворителях. Действительно, специальные усовершенствования, сделанные в некоторых новейших рН-метрах, позволяют получать хорошо воспроизводимые результаты в растворах, в которых находится сравнительно небольшое количество ионов водорода (или других ионов). Многогранность этих новых приборов следует рассматривать не как недостаток, а скорее как вызов исследователям. Благодаря легкости экспериментального определения рН в неводных и смешанных с водой растворителях становятся существенными исследования природы кислотно-основных взаимодействий в таких средах и поиски зависимостей между значениями рН и важнейшими термодинамическими константами, характеризующими «кислотность» или «основность» в этих растворителях. Современная наука и техника все более нуждаются в четких представлениях о кислотности в неводных растворителях и методах, позволяющих количественно ее описывать. Вероятно, взаимодействие протонов с молекулами растворителя в значительной мере определяет уровень «кислотности», достигаемый в данном растворителе.

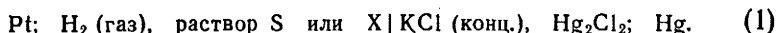
* Термин «medium effects» переводится как «эффекты среды», поскольку в этом смысле он уже использовался в советской литературе по рН-метрии (см. Бейтс Р., Определение рН, теория и практика, «Химия», Л., 1968, стр. 152). «Эффект среды» γ_i также называют «коэффициентом распределения» D_i [см. J. Am. Chem. Soc., 60, 2512 (1938)], «вырожденным коэффициентом активности» f_i [см. J. Am. Chem. Soc., 73, 4939 (1951)], «единым нулевым коэффициентом активности» (см. Измайлов Н. А., Электрохимия растворов, Изд-во ХГУ, 1959, стр. 83). — Прим. перев.

II. ПРИРОДА «ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЙ» ШКАЛЫ * рН

А. Электрометрическое определение рН

История развития представлений о рН хорошо известна. Единицы рН предназначались для выражения концентрации ионов водорода в логарифмической шкале. Позднее стало ясно, что при помощи экспериментального метода [1], предложенного для измерения значений рН, нельзя определить концентрацию ионов водорода в растворах неизвестного состава. Вместо этого метода, широко используемого в большинстве современных промышленных рН-метров, были предложены некоторые другие, учитывающие не только изменения концентрации ионов водорода, но и коэффициенты активности и подвижности всех ионов, присутствующих в растворе. Если в результаты измерений входит диффузионный потенциал ** (E_j), образующийся на границе соприкосновения солевого моста электрода сравнения и испытуемого раствора (X) с неизвестным рН, то часто удобно рассматривать влияние всех ионов, кроме иона водорода.

Гальванический элемент, обычно используемый для измерений рН, можно изобразить следующим образом:



Водородный электрод нередко заменяют другим, чувствительным к ионам водорода электродом, например стеклянным — более удобным и универсальным. На приведенной диаграмме гальванического элемента граница соприкосновения двух жидкостей отмечена вертикальной линией. В качестве электродов сравнения можно применять несколько электродов, но наиболее широко используется каломельный электрод ртути — хлорид одновалентной ртути, а в качестве солевого моста — концентрированный раствор хлорида калия. Хотя потенциал водородного электрода определяется активностью ионов водорода a_{H} , необходимо также учитывать зависимость диффузионного потенциала от активности и подвижности всех ионов, находящихся в растворе. Поскольку этот последний эффект по своему характеру является вторичным и его трудно или даже невозможно оценить, диффузионный потенциал часто сводят к постоянному низкому значе-

* Выражения «operational pH scale» и «operational definition of the measured pH» переводятся как «инструментальная» шкала рН и «инструментальное» определение рН, так как термин «инструментальный» в этом смысле уже получил распространение в советской литературе по рН-метрии (см. Бейтс Р., Определение рН, теория и практика, «Химия», Л., 1968, стр. 5—6). — Прим. перев.

** Здесь и далее, если специально не оговорено, термин «диффузионный потенциал» используется для обозначения потенциала, образующегося на границе раздела жидкость — жидкость. — Прим. перев.

нию, используя солевой мост из концентрированного раствора примерно равноподвижного электролита.

Такой метод элиминирования диффузионного потенциала применим лишь тогда, когда сравниваются кислотности близких по составу растворов. Несомненно, что большие различия в ионной силе, рН и концентрациях неэлектролитов оказывают заметное влияние на диффузионный потенциал. Уравнение для «инструментального» определения рН предполагает, что диффузионный потенциал сохраняется неизменным при замене стандартного раствора (S) с определенным значением рН на раствор (X) с неизвестным рН:

$$\text{pH}(X) - \text{pH}(S) = \frac{(E_X - E_S) F}{RT \ln 10}. \quad (2)$$

Б. Диффузионный потенциал в неводных средах

При формулировании условий «инструментального» определения рН не всегда допускают, что диффузионный потенциал остается постоянным при замене одного раствора другим. Вернее, признается расхождение между экспериментально измеренным и теоретически, формально вычисленным значениями рН. Однако необходимость практического определения рН оказалась настолько актуальной, что его «инструментальное» определение стало неизбежным. В результате определяемое значение рН можно связать со свойствами раствора следующим уравнением:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}} + f(a_i, u_i) = -\lg a_{\text{H}} \pm \frac{E_i F}{RT \ln 10}, \quad (3)$$

где i относится к любому компоненту раствора, а u_i — подвижность i -го иона. Совершенно очевидно, что «инструментальное» значение рН будет приближаться к $-\lg a_{\text{H}}$ (в соответствии с условной шкалой стандартных значений рН), если a_i и u_i не сильно различаются для растворов S и X.

В самом «инструментальном» определении рН нет ничего такого, что ограничивало бы опытные значения рН только водными растворами. Стекланный электрод, часто используемый в гальваническом элементе (1) вместо водородного, обладает удовлетворительной чувствительностью к ионам водорода во многих неводных или смешанных с водой растворителях. Если применяются водные электрод сравнения и солевой мост, то, несомненно, диффузионный потенциал между водным солевым мостом и неводным или смешанным с водой раствором является большим. Но, как показывает опыт, до тех пор, пока сохраняется неизменным состав растворителя, он часто мало чувствителен к кислотности испытуемого раствора [2, 3].

Тем не менее полученное по этому методу «инструментальное» значение рН по отношению к водному стандарту почти полностью теряет смысл. Хотя найденные значения рН воспроизводимы, они не имеют прямой связи с константами диссоциации или с другими термодинамическими константами кислотно-основного равновесия, характеризующими «кислотность» или «основность» раствора.

В последующих разделах будут рассмотрены способы, с помощью которых можно успешно объяснить и стандартизировать «инструментальные» значения рН в неводных и смешанных с водой растворах. Основное внимание будет уделено методам, позволяющим получить максимальную информацию из «инструментальных» значений рН, определенных в неводных или в смешанных с водой растворителях. Здесь также будут рассмотрены способы стандартизации, непосредственно применяемые к данному растворителю или типу растворителей, и будет дана правильная интерпретация полученных значений рН. Определенное внимание будет уделено кислотно-основным взаимодействиям в растворителях различного типа.

III. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ

А. Представления о кислотах и основаниях

Для ознакомления с некоторыми из наиболее конструктивных взглядов на кислотность и на проявление кислотно-основного поведения следует обратиться к работам Бренстеда [4, 5]. Предложенная Бренстедом концепция кислотности растворов оказалась особенно пригодной для определения кислотно-основного поведения в растворителях, которые или содержат некоторое количество воды, или же по своей природе и поведению (амфотерность) напоминают воду. Весьма ценны такие шкалы измерений, которые прямо или косвенно основаны на чувствительности к водородному электроду. Однако с точки зрения современных представлений химической кинетики, физической химии и химии неводных растворителей эта теория применима ограниченно и не охватывает всего многообразия кислотно-основных взаимодействий. В этой ситуации могут оказаться плодотворными более широкая концепция Льюиса [6] или специальные подходы к системам растворителей.

Преимущество шкалы рН водных растворов связано с тем, что определенное фиксированное распределение кислых компонентов является общим для всех растворов, значения рН которых можно достаточно хорошо обосновать. Хотя относительное число различных возможных гидратных форм протонов точно

неизвестно, весьма вероятно, что оно одинаково для водных растворов, в которых активность воды не очень сильно отличается от единицы. Таким образом, общая «кислотность» этих растворов может быть выражена в единицах концентрации или активности определенного кислого компонента. Аналогично «основность» водных растворов удовлетворительно описывается термином «кислотность» и константой самодиссоциации растворителя.

По своим свойствам растворители сильно различаются. Поэтому для тех растворителей, амфотерность которых гораздо слабее, чем у воды, выражение кислотно-основных возможностей в этих простых терминах может иметь ограниченную ценность. Например, закономерности, установленные для водных растворов, могут оказаться слабо выраженными или совсем не выполняться в других растворителях. В отсутствие хорошо выраженной самодиссоциации растворителя некоторые основные компоненты раствора могут взаимодействовать с данной кислотой по-разному, что приводит к крайне специфическому поведению, которое не может быть отражено с помощью лишь одной шкалы измерений. Растворители с диэлектрическими постоянными значительно меньшими, чем у воды, благоприятствуют ассоциации противоположно заряженных ионов, что также приводит к отклонению от поведения, ожидаемого на основе кислотно-основного равновесия в воде. Эти сложности поведения хорошо иллюстрируются данными, полученными для ледяной уксусной кислоты — растворителя с диэлектрической постоянной, близкой к 6 при 20 °C [7, 8].

В жидких углеводородах и других растворителях, классифицируемых как «инертные» или «апротонные», диэлектрические постоянные часто настолько малы и сольватация ограничена в такой степени, что имеется в наличии всего несколько свободных ионов. Кроме того, эти растворители не способны к самодиссоциации, и, следовательно, для них эквивалентное соотношение между «кислотностью» и «основностью» уже не выполняется. В этих условиях процесс кислотно-основного взаимодействия, в котором главную роль играет водородная связь, исключительно специфичен [9]. В такой ситуации обобщенная теория кислот и оснований значительно более приемлема, чем «одноэлементная» теория Бренстеда. Кислотными частицами являются акцепторы электронов, а основаниями — донорные частицы со свободной парой электронов, способной к образованию ковалентной координационной связи. Несмотря на наличие некоторых дополнительных закономерностей, создание полезной шкалы измерений, которая будет отражать наличие акцепторов электронов, — очень трудная задача.

Б. Классификация растворителей

Бренстед сосредоточил внимание на трех свойствах растворителя, наиболее важных для проявления в нем кислотности или основности: 1) диэлектрической постоянной, 2) кислотности и 3) основности. Он мысленно разбил растворители на восемь классов, представляющих все вариации диэлектрических постоянных, относительной кислотности и относительной основности [10]. Эта классификация приведена в табл. 1, где знак плюс указывает на доминирование кислотности или основности, а знак минус — на отсутствие или относительно слабое проявление этих свойств. Растворители с диэлектрическими постоянными больше 30 обозначены плюсом, а растворители с меньшими значениями диэлектрических постоянных — минусом. Примеры растворителей каждого класса даются в последнем столбце. Согласно теории Бренстеда, «кислотность» является свойством раствора, характеризующим его способность отдавать протоны. Эта точка зрения более подробно рассматривается позже.

При исследовании влияния растворителя на кислотно-основное поведение в водоподобных растворителях предпринимались попытки объяснить изменение кислотности с точки зрения изменения диэлектрической постоянной и кислотно-основных свойств растворителей. Частично эти исследования оказались успешными; они подтвердили важность трех свойств растворителей, выделенных Бренстедом, но в то же время привели к заключению, что важную роль играют и такие факторы, как стабилизация кислых и основных компонентов за счет сольватации, дисперсионное взаимодействие с молекулами растворителя и водородная связь.

Необходимо отметить, что четыре класса растворителей — «амфотерный», «протоногенный», «протонофильный» и «апротонный» — строго не разграничены и вообще точная классифи-

Таблица 1

КЛАССИФИКАЦИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ПО БРЕНСТЕДУ

Класс растворителя	Диэлектри- ческая постоянная	Кислот- ность	Основ- ность	Пример
1 Амфотерный	+	+	+	Вода
2 Протоногенный	+	+	—	Синильная кислота
3 Протонофильный	+	—	+	N-Метилпропиоамид
4 Апротонный	+	—	—	Ацетонитрил
5 Амфотерный	—	+	+	Этанол
6 Протоногенный	—	+	—	Уксусная кислота
7 Протонофильный	—	—	+	Пиридин
8 Апротонный	—	—	—	Бензол

Таблица 2

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ (D) И КОНСТАНТЫ АВТОПРОТОЛИЗА (K_s) НЕКОТОРЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ПРИ 25 °C

Класс растворителя по Бренстеду	Растворитель	$-\lg K_s$	D
1	Перекись водорода	13	84,2 (0 °C)
	Вода	14,0	78,4
	Тяжелая вода	14,9	77,9
	Метанол	16,9	32,6
2	Синильная кислота	—	115 (20 °C)
	Серная кислота	3,6	101
	Фтористый водород	—	84 (0 °C)
	Муравьиная кислота	6,2	58,5 (16 °C)
3	N-Метилпропионамид	—	176
	Формаид	—	109 (20 °C)
	Этаноламин	5,1 (20 °C)	37,7
4	Диметилсульфоксид	~ 32	46,6
	Диметилформамид	> 21 (?)	36,7
	Ацетонитрил	28,5	36,0
	Нитробензол	—	34,8
5	Этанол	19,1	24,3
	Циклогексано́л	—	15,0
	<i>трет</i> -Бутанол	—	11
6	Уксусная кислота	14,5	6,1 (20 °C)
	Пропионовая кислота	—	3
7	Этилендиамин	15,3	14,2 (20 °C)
	Пиридин	—	12,3
	Тетраметилгуанидин	—	11,0
	Этиловый эфир	—	4,3 (20 °C)
	Диоксан	—	2,2
8	Ацетон	—	20,7
	Бензол	—	2,3
	Четыреххлористый углерод	—	2,2
	Циклогексан	—	2,0

кация многих растворителей весьма сомнительна. Некоторые авторы, больше занимающиеся сольватацией, чем кислотно-основными взаимодействиями, предпочитают разделять растворители на два основных класса: растворители, образующие водородную связь, и «апротонные» растворители. Растворители второго класса с диэлектрическими постоянными, равными или большими 30, иногда называют «диполярными апротонными средами». Увеличивает путаницу и понятие «апротонный», которое часто применяют к растворителям, не являющимся протонными в структурном смысле; следовательно, у них отсутствуют как кислотные свойства, так и способность к образованию водородной связи.

Растворитель амфотерен, если он обладает хорошо выраженной самодиссоциацией, для которой воспроизводимая константа автопротолиза (ионное произведение K_s) может быть измерена. Однако нужно помнить, что небольшие количества воды и других амфотерных примесей могут вызвать заблуждение относительно самоионизации растворителя, обладающего крайне слабыми кислотными или основными свойствами. Для растворителей этого типа в качестве константы автопротолиза следует признавать лишь минимальное измеренное значение $-\lg K_s$.

В настоящей работе к амфотерным относятся растворители, для которых $-\lg K_s$ не превышает 20. Таким образом, этанол ($-\lg K_s = 19,1$) рассматривается как амфотерный растворитель, а диметилформамид ($-\lg K_s = \sim 21$) — как апротонный. Хотя многие амфотерные растворители обладают преимущественно «кислотными» или «основными» свойствами, весьма вероятно, что чисто протоногенные или протонофильные растворители крайне редки. Диэлектрические постоянные и константы автопротолиза некоторых широко применяемых растворителей сведены в табл. 2.

IV. КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ В АМФОТЕРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Стекланный электрод и другие индикаторные электроды, обычно используемые для измерений pH, классифицируются как электроды, обладающие водородной функцией. Кроме того, многие (но не все) растворители, в которых при обычных измерениях pH получают хорошо воспроизводимые результаты, амфотерны, т. е. способны в соответствующих условиях присоединять или отдавать протон. Хотя кислотные и основные свойства среды могут изменяться в широких пределах, ни один из растворителей этого класса нельзя рассматривать как инертный по отношению к кислоте или основанию. То обстоятельство, что растворитель (обычно присутствующий в большом избытке по отношению к растворенному веществу) может быть огромной

емкостью протонов или акцепторов протонов, по-видимому, играет важнейшую роль в определении области кислотности, которой характеризуется данная среда.

Обозначим типичный амфотерный растворитель через SH. Кислотные свойства SH проявляются в реакции с основанием A, которое отрывает протон от SH и образует лиат-ион S⁻:



Заряды кислотно-основной пары HA, A могут различаться и поэтому здесь не указаны. Аналогично в присутствии кислоты HA, сопряженное основание A которого слабее, чем SH, растворитель SH может вести себя подобно основанию:



Ион SH₂⁺ — пример общего класса, называемого «лионий-ионами».

Если эти реакции, определяющие кислотно-основное поведение SH, сводятся вместе, то получается уравнение реакции, характеризующее самодиссоциацию растворителя:



Константа равновесия этого процесса называется константой автопротолиза и обозначается через K_S. Если K_a и K_b — соответственно константы кислотности частиц SH и SH₂⁺, то очевидно, что K_S = K_a/K_b.

Поэтому ясно, что K_S отражает совокупно кислотные и основные свойства амфотерного растворителя. Также очевидно, что кислотность и основность данного растворителя в значительной мере независимы, несмотря на то, что их произведение выражается константой автопротолиза. Другими словами, два амфотерных растворителя могут иметь одинаковые константы автопротолиза и в то же время существенно различаться по кислотности и основности.

Если диэлектрическая постоянная порядка 40 или выше, то поведение кислот и оснований в амфотерной среде формально может быть выражено в соответствии с законом действующих масс несколькими простыми равновесиями. При растворении одноосновной сильной кислоты HA в амфотерном растворителе SH, обладающем заметной основностью, реакция HA + SH = SH₂⁺ + A⁻ идет почти до конца. Следовательно, в таком растворителе все сильные кислоты «нивелируются», т. е. превращаются в эквивалентное количество одинаковых кислотных частиц SH₂⁺. Если собственную константу кислотности SH₂⁺, т. е. константу равновесия реакции SH₂⁺ ⇌ SH + H⁺, обозначить через K_b,

то тогда активности протонов выражаются термодинамическим уравнением

$$a_{\text{H}} = K_b m \frac{\gamma_{\text{SH}_2^+}}{\gamma_{\text{SH}}}, \quad (7)$$

где m — молярность растворенной одноосновной сильной кислоты, а γ — коэффициент активности. Аналогично сильное незаряженное основание В (молярности m) при растворении в амфотерном растворителе SH с достаточно заметной кислотной функцией будет полностью превращаться в HB^+ и эквивалентное количество лиат-ионов S^- . Активность протонов такого раствора дается выражением

$$a_{\text{H}} = \frac{K_a}{m} \frac{\gamma_{\text{SH}}}{\gamma_{\text{S}^-}}, \quad (8)$$

где K_a — собственная константа кислотности нейтральных молекул растворителя SH. Природа коэффициентов активности более подробно обсуждается ниже.

Равновесия между слабой кислотой НА или слабым основанием В и растворителем SH могут быть рассмотрены на основе реакций $\text{НА} + \text{SH} = \text{SH}_2^+ + \text{A}^-$ и $\text{В} + \text{SH} = \text{HB}^+ + \text{S}^-$. Соответствующие константы равновесия можно обозначить через $K'_{\text{НА}}$ и $1/K'_{\text{HB}^+}$. Однако эти реакции не будут протекать до конца. Сила кислот НА и HB^+ (или оснований A^- и В) по отношению к кислотным и основным свойствам растворителя определяет, какая из этих реакций будет превалировать. Применение закона действующих масс к этим равновесиям приводит к следующим выражениям для констант диссоциации $K_{\text{НА}}$ и K_{HB^+} в амфотерном растворителе:

$$K_{\text{НА}} = K'_{\text{НА}} K_b = a_{\text{H}} \frac{m_{\text{A}^-} \gamma_{\text{A}^-}}{m_{\text{НА}} \gamma_{\text{НА}}}, \quad (9)$$

$$K_{\text{HB}^+} = K'_{\text{HB}^+} K_a = a_{\text{H}} \frac{m_{\text{В}} \gamma_{\text{В}}}{m_{\text{HB}^+} \gamma_{\text{HB}^+}}. \quad (10)$$

Если кислотные и основные свойства амфотерного растворителя резко выражены, то в нем сильные кислоты и сильные основания будут нивелированы. Следовательно, сильнейшей кислотой, которая может существовать в растворителе SH такого типа, является лионий-ион SH_2^+ , а сильнейшим основанием — лиат-ион S^- . Кислотные или основные функции многих других амфотерных растворителей выражены слабо; здесь реакция сильных кислот или сильных оснований с растворителем не идет до конца и, по крайней мере хотя бы частично, проявляются

различия в собственной силе этих частиц. Это имеет место, например, в ледяной уксусной кислоте — амфотерном растворителе, не полностью нивелирующем силу сильнейших кислот. Так, Холл и Вернер [11] показали, что очень слабые основания заметно не реагирующие с лионий-ионами H_3O^+ в воде и с $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$ в этаноле, могут быть легко оттитрованы раствором хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте.

Уравнения (9), (10) и другие подобные им соотношения, которые могут описывать не протекающие до конца реакции взаимодействия амфотерных растворителей со слабыми кислотами или основаниями, показывают, что кислотно-основное взаимодействие в растворителях этого типа зависит от кислотно-основной силы самого растворителя и от коэффициентов активности частиц, участвующих в протолитической реакции между растворенным веществом и растворителем. Поскольку многие из этих частиц обладают зарядом, диэлектрическая постоянная растворителя играет важную роль в определении положения равновесия рассматриваемого кислотно-основного взаимодействия.

V. АКТИВНОСТЬ ПРОТОНА

Бренстедовская «одноэлементная» теория кислот и оснований оказалась полезной для понимания кислотно-основного поведения в амфотерных средах. Она позволила объяснить влияние растворителя на степень взаимодействия между данной кислотой и данным основанием. Бренстед рассматривает «кислотность» как проявление доступности протона или его тенденцию отрываться. В термодинамическом смысле это означает, что кислотность определяется активностью протонов. Следовательно, можно представлять бренстедовскую кислотность либо как свободную энергию протона, либо как потенциал протона. Несмотря на то что возможность определения активностей протонов не была доказана, все же эта концепция включает много полезных аспектов.

Согласно Бренстеду, кислотность является макроскопическим свойством раствора. Она характеризует способность раствора отдавать протон для реакции с вводимым в него основанием или контролировать процесс переноса заряда к помещенному в раствор и обладающему водородной функцией электроду. Следует признать, что в амфотерном растворителе свободные протоны встречаются весьма редко; скорее, они присутствуют в комбинации с несколькими молекулами растворенного вещества и растворителя, характеризующимися определенной основностью. Продукты такого взаимодействия могут сильно различаться по устойчивости. Если взаимодействующие с протоном частицы являются довольно сильными основаниями, то они об-

ладают большим сродством к протону, и образующийся продукт взаимодействия прочно удерживает протон. В другом случае протон оказывается слабо связанным. Кислотность или активность протона можно рассматривать как стабильность этих соединений протона с основаниями.

VI. СТАНДАРТНЫЕ КОНТРОЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ

Согласно обычному определению, активность (или относительная активность) компонента выражается через разность энергий Гиббса (свободных энергий или химических потенциалов μ_i) этого компонента в данном и стандартном состояниях:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln (a_i/a^0), \quad (11)$$

где a^0 — активность стандартного состояния, равная единице. Выбор стандартных состояний несколько произволен, однако некоторые состояния благодаря их удобству выбираются в качестве стандартных состояний наиболее часто. Например, в разбавленных водных растворах активность будет численно близка к молярности, если стандартное состояние выбирается так, что при бесконечном разбавлении раствора активность и молярность становятся идентичными. При любой конечной концентрации растворенного вещества коэффициент активности γ_i равен отношению активности к молярности:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{m_i}. \quad (12)$$

В современной химии растворов активность и коэффициент активности обычно рассматриваются как безразмерные величины. Поэтому в уравнении (12) молярность m_i иногда заменяют на отношение m_i/m^0 , где m^0 — гипотетическая единичная молярность. В дальнейшем мы будем пользоваться выражением (12).

Поскольку в настоящее время теория водных растворов развита больше, чем теория неводных и смешанных с водой растворов, разумно сохранить стандартное состояние, принятое для водных растворов, также для неводных сред. Практически это осуществимо, а в некоторых случаях и необходимо, например, при создании единой шкалы электродных потенциалов или общей шкалы кислотности для ряда растворителей. Однако найдено, что для многих целей более разумно использовать стандартные состояния в уксусной кислоте или 50%-ном водном метаноле — средах, имеющих первостепенное значение. В этом случае независимо от растворителя при малой ионной силе рас-

творя активность i -го компонента примерно равна его молярности.

Химический потенциал данного компонента в каком-либо одном из неводных растворителей можно отнести одновременно к нескольким стандартным состояниям, каждое из которых определяет различные численные шкалы активности. Например, если обозначить стандартные состояния в воде и в неводном или смешанном с водой растворителе соответственно через w и s , то μ_i можно записать в виде

$$\mu_i = \mu_i^0(w) + RT \ln {}_w a_i = \mu_i^0(w) + RT \ln (m_i \cdot {}_w \gamma_i) \quad (13)$$

или

$$\mu_i = \mu_i^0(s) + RT \ln {}_s a_i = \mu_i^0(s) + RT \ln (m_i \cdot {}_s \gamma_i). \quad (14)$$

Коэффициент активности ${}_s \gamma_i$ приближается к единице по мере разбавления раствора растворителем s . Наоборот, ${}_w \gamma_i$ становится равным единице только при бесконечном разбавлении в водной среде. Относительные численные значения этих двух коэффициентов активности i -го компонента в данной неводной среде зависят только от выбранных двух стандартных состояний. Из уравнений (13) и (14) следует, что

$$\Delta G_i^0(i) = \mu_i^0(s) - \mu_i^0(w) = RT \ln \frac{{}_w \gamma_i}{{}_s \gamma_i} = RT \ln {}_m \gamma_i. \quad (15)$$

Отношение ${}_w \gamma_i / {}_s \gamma_i$ называют «эффектом среды» или «коэффициентом активности среды» и обозначают через ${}_m \gamma_i$ [2]. Он измеряется работой переноса одного моля i -го компонента из стандартного состояния в воде в стандартное состояние в растворителе s . Соответственно $\Delta G_i^0(i)$ — изменение свободной энергии i -го компонента при переносе его из воды в растворитель s .

Как видно из уравнения (15), при 25°C эффект среды может быть вычислен по изменению свободной энергии переноса ионов (в килокалориях на моль) при помощи простой формулы $\lg {}_m \gamma_i = 0,733 \Delta G_i^0(i)$. Средние ионные эффекты среды ${}_m \gamma_{\pm}$ связаны со средними энергиями переноса электролитов соотношением $\Delta G_i^0(\pm) = \nu RT \ln {}_m \gamma_{\pm}$, где ν — число молей ионов, образующихся из одного моля электролита. Чтобы подчеркнуть независимость ${}_m \gamma_i$ от ионной силы раствора, его иногда называют «вырожденным коэффициентом активности» [12, 13]. Мы будем употреблять название «эффект среды», которое предполагает, что различие в химических потенциалах i -го компонента в двух стандартных состояниях обусловлено различиями в диэлектрических постоянных, сольватации или в других специфических взаимодействиях с растворителем.

VII. ОЦЕНКА СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ПЕРЕНОСА ОТДЕЛЬНЫХ ИОНОВ

A. Общее представление об энергии переноса ионов

Изменение стандартной свободной энергии процесса

$$\text{Компонент } i \text{ (вода } w) = \text{Компонент } i \text{ (растворитель } s), \quad (16)$$

т. е. процесса переноса одного моля i -го компонента из стандартного состояния в воде в стандартное состояние в растворителе s , непосредственно дается уравнением (15) и обозначается через $\Delta G_i^0(i)$. Кроме того, термодинамические уравнения, приведенные в предыдущем разделе, формально применимы и к ионам, и к электролитам, и к неэлектролитам; например, стандартная свободная энергия переноса протона из растворителя w в растворитель s может рассматриваться как разность свободных энергий процесса растворения 1 г-экв газообразных протонов в этих двух растворителях. Схематически процесс переноса изображен на рис. 1 [14]. Очевидно, что свободная энергия переноса протона — важная характеристика для установления бренстедовской шкалы кислотности, так как на ее основе можно получить численные выражения относительной способности отдавать протон или активности протонов в двух средах различного состава.

Однако хорошо известно, что методы классической термодинамики позволяют определять изменение свободной энергии только для переноса электронейтральных комбинаций ионов, но не указывают, как разделить ее на части, характеризующие индивидуальные ионы. В настоящее время найдется мало людей, считающих, что условные активности отдельных ионов (такие, например, как рН-шкалы) или условные потенциалы отдельных

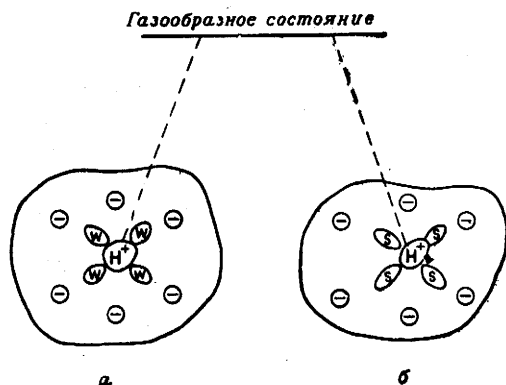


Рис. 1. Схематическое изображение процесса, определяющего эффект среды для протона.

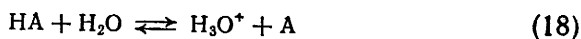
a — растворитель w (H_2O);
 b — растворитель s (SH).

электродов не имеют определенной ценности. По мнению автора, Штрелов, по-видимому, первым сформулировал проблему свободных энергий отдельных ионов в правильной перспективе [15]: «Если признать, что истинная цель теоретических рассуждений — в предсказании результатов опыта и в установлении корреляций опытных данных, то с этой точки зрения термодинамика отдельного иона является законным разделом физической химии». Далее Штрелов утверждал: «...такое разделение термодинамических функций электролитов на ионные составляющие может обнаружить корреляции между измеряемыми, но с термодинамической точки зрения несвязанными величинами». С этих позиций подробный анализ термодинамических параметров отдельных ионов оправдан.

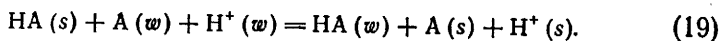
Очевидно, что разность между изменением стандартной свободной энергии для равновесия диссоциации



в неводном или в смешанном с водой растворителе SH (обозначенном s) и изменением стандартной свободной энергии для аналогичного равновесия



в воде (w) зависит от свободной энергии процесса, который можно представить в виде



В этих уравнениях заряд кислотно-основной пары HA, A не указан. Конечно, свободная энергия ионизации или диссоциации кислоты связана с pK уравнением

$$\Delta G^0 = RT (\ln 10) pK. \quad (20)$$

Тогда изменение свободной энергии диссоциации можно выразить через свободные энергии переноса компонентов, участвующих в реакции диссоциации:

$$\Delta G^0(s) - \Delta G^0(w) = \Delta G_i^0(\text{A}) + \Delta G_i^0(\text{H}^+) - \Delta G_i^0(\text{HA}). \quad (21)$$

Аналогично изменение pK можно представить как функцию эффектов среды для реагентов и продуктов реакции диссоциации:

$$p(sK) - p(wK) = \lg \frac{m_Y^{\text{H}} \cdot m_Y^{\text{A}}}{m_Y^{\text{HA}}}. \quad (22)$$

Свободная энергия переноса данного вида ионов и соответствующий эффект среды являются только функциями свойств ионов в стандартных состояниях в двух растворителях, между которыми осуществляется перенос. Так, например, перенос

1 г-экв ионов хлора из стандартного состояния в воде в стандартное состояние в 50%-ном водном метаноле сопровождается одним и тем же изменением свободной энергии, не зависящим от того, входят ли ионы хлора в состав хлористоводородной кислоты, хлористого аммония, хлористого лантана или другой полностью ионизированной хлористой соли. В таком случае можно утверждать, что m_{HCl} — константа, зависящая лишь от температуры, давления и состава растворителя. На основе этих представлений были предприняты попытки определить значения свободной энергии переноса отдельных ионов из значений свободной энергии переноса различных комбинаций ионов. Если определяется или задается значение свободной энергии переноса какого-либо одного иона из одного растворителя в другой, то тем самым фиксируются свободные энергии переноса других ионов и они могут быть вычислены из измеренных значений для комбинации ионов.

Б. Экстраполяционные методы

Измайлов [16, 17] определил свободные энергии переноса и эффекты среды для значительного числа ионных комбинаций по результатам измерений э. д. с. и растворимости. Оказалось, что свободные энергии переноса сильных одноосновных кислот в один и тот же растворитель характеризуются высокой степенью регулярности. На основании полученных результатов было высказано предположение, что сольватация анионов, по-видимому, минимальна, а найденные изменения свободных энергий переноса электролитов из воды в рассматриваемый растворитель можно полностью отнести за счет различий в сольватации протона в этих двух растворителях [18]. Последующие исследования показали, что такое допущение слишком упрощенно. В дальнейшем Измайлов [16, 17] собрал данные по суммарным энергиям сольватации различных катион-анионных комбинаций, а также по разностям энергий сольватации для нескольких пар катионов. На основе этих данных он построил график зависимости свободной энергии сольватации для комбинаций первичного катиона, например протона, с рядом анионов от обратного радиуса аниона (r_a) и экстраполировал эту зависимость на $1/r_a = 0$. Поверхностная плотность заряда большого иона, по всей вероятности, должна быть настолько малой, что сольватация его будет незначительной, и поэтому вкладом свободной энергии сольватации таких ионов в суммарную энергию сольватации электролита в пределе при $1/r_a = 0$ можно полностью пренебречь. Аналогично были построены графики зависимости для разности энергий сольватации какого-то одного первичного катиона и некоторых других катионов различных радиусов.

Таблица 3

ЭФФЕКТЫ СРЕДЫ (m_{H}) ДЛЯ ИОНА ВОДОРОДА
В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

Содержание этанолa, вес. %	$\lg m_{\text{H}}$	
	Измайлов [16, 17]	Грюнвальд и сотр. [12, 13, 29]
0	0	0
20	0,17	0,01
30	0,25	0,12
40	0,33	0,15
50	0,42	0,25
60	0,60	0,42
70	0,80	0,65
80	1,10	1,15
90	2,10	2,65
100	3,7	4,7

В обоих случаях было принято, что в пределе при $1/r = 0$ получается энергия сольватации первичного иона, общего для всех комбинаций.

Таким путем Измайлов определил свободные энергии сольватации протона в ряде растворителей. Они соответствуют энергии переноса 1 г-экв протонов из газообразного в стандартное состояние в данном растворителе. По определению Измайлова, разность свободных энергий сольватации протона в двух различных растворителях эквивалентна энергии переноса протона и по уравнению (15) легко может быть превращена в эффект среды. Экстраполяционный метод определения энергий сольватации одного иона довольно сложен. Кроме того, энергия сольватации иона велика (порядка 250 ккал/г-ион), поэтому свободная энергия переноса 1 г-иона из одного растворителя в другой, равная разности таких больших энергий, относительно неточна. Позднее этот метод был дополнен другими. Это привело к тому, что в работах Измайлова [16, 17] появилось несколько серий энергий сольватации, не всегда согласующихся друг с другом. Найденные Измайловым эффекты среды для протона в водно-этанольных растворах приведены в табл. 3, где они сопоставлены с данными Грюнвальда и сотр. [12, 13, 29].

Фикинс и сотр. [19, 21] по значениям э. д. с. тщательно определили изменения свободных энергий для хлористоводородной, бромистоводородной и иодистоводородной кислот при переносе их из воды в следующие растворы: вода — метанол, вода — диоксан и вода — уксусная кислота. Эти авторы нашли, что изменения свободных энергий (ΔG_i^0) для галогеноводородных кислот при переносе их из воды в соответствующий растворитель

известного состава находятся в линейной зависимости от обратного радиуса аниона, хотя наклон прямой сильно отличается от значения, вычисленного по уравнению Борна. Они представили свои данные в виде уравнения

$$\Delta G_i^0 = \Delta G_i^0(\text{H}^+) + ar_a^{-1} \quad (23)$$

и при помощи метода наименьших квадратов определили свободные энергии переноса иона водорода. К сожалению, доступными оказались лишь три точки при $1/r_a = 0,55, 0,51$ и $0,46 \text{ \AA}^{-1}$, и поэтому экстраполяция свободных энергий переноса на $1/r_a = 0$ оказалась недостаточно определенной. Результаты, полученные Беннетто и сотр. [21], приведены в табл. 4. Знаки свободных энергий указывают на то, что перенос протона из воды в рассмотренные растворители, за исключением 60%-ного (по весу) водного раствора уксусной кислоты, является самопроизвольным процессом.

Томкинс [22] в лаборатории Фикинса продолжил только что описанную работу и получил свободные энергии переноса HCl ,

Таблица 4

ЭФФЕКТЫ СРЕДЫ ($m\gamma_i$) ДЛЯ ИОНОВ ВОДОРОДА И ХЛОРА В РАСТВОРАХ ВОДА—МЕТАНОЛ, ВОДА—УКСУСНАЯ КИСЛОТА И ВОДА—ДИОКСАН, ВЫЧИСЛЕННЫЕ ПО ИЗМЕНЕНИЯМ СВОБОДНЫХ ЭНЕРГИЙ ПЕРЕНОСА ЭТИХ ИОНОВ ИЗ ВОДЫ В РАСТВОРЫ [21]

Содержание органического компонента, вес. %	$\lg m\gamma_{\text{H}}$	$\lg m\gamma_{\text{Cl}}$
Вода — метанол		
10	—0,42	0,55
20,22	—0,67	0,93
33,4	—1,83	2,20
43,12	—2,49	3,01
Вода — уксусная кислота		
10	—0,14	0,32
20	—0,19	0,60
40	—0,09	1,08
60	—0,15	1,70
Вода — диоксан		
20	—1,76	2,05
45	—4,18	5,13

НВг и НІ из воды в пять различных по составу водно-метанольных растворов (содержание метанола в вес. % менялось от 20 до 90). Используя эти результаты (и более ранние данные Фикинса и сотр.), Томкинс путем экстраполяции на $1/r_a = 0$ оценил стандартные свободные энергии переноса ионов водорода. Аналогично были обработаны данные для хлоридов лития, натрия и калия [23], и график зависимости изменений свободных энергий от обратных радиусов катионов был использован для определения стандартной свободной энергии иона хлора. Оба типа графиков характеризуются удовлетворительной линейностью с наклонами противоположных знаков. Ни одна из этих прямых не имеет наклона, предсказываемого уравнением Борна [уравнение (28)].

Экстраполяционные данные для хлоридов щелочных металлов, выраженные в виде функции $1/r$, позволяют, по-видимому, получить несколько более надежные результаты, чем аналогичные данные для галогеноводородов, так как для хлоридов щелочных металлов уже указанные три экспериментальные точки соответствуют значениям $1/r$, равным 1,7, 1,1 и 0,75. Если свободные энергии переноса ионов водорода и хлора, полученные рассмотренным выше методом для семи водно-метанольных растворов, сложить и сопоставить «вычисленные» и «измеренные» значения свободных энергий переноса хлористоводородной кислоты из воды в смешанные растворители, то в среднем они различаются на 800 кал, или более чем на 0,5 единицы $\lg m\gamma_i$ для каждого иона. Если эти различия соответствующим образом пронормировать, то получается полупоследовательный ряд ионных эффектов среды (табл. 5). Анализ данных таблицы

Таблица 5

ИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ СРЕДЫ^{а)}, ВЫЧИСЛЕННЫЕ ПО ИЗМЕНЕНИЯМ
СВОБОДНЫХ ЭНЕРГИЙ ПЕРЕНОСА ИОНОВ ИЗ ВОДЫ
В ВОДНО-МЕТАНОЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ

Содержание метанола, вес. %	$\lg m\gamma_i$						
	H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
10	-0,37	-0,25	-0,15	-0,15	0,50	0,46	0,41
20,22	-0,67	-0,42	-0,24	-0,20	0,93	0,84	0,78
33,4	-1,41	-1,04	-0,78	-0,70	1,82	1,67	1,44
43,12	-2,05	-1,46	-1,03	-0,88	2,57	2,35	2,05
50	-2,37	-1,66	-1,20	-1,04	2,98	2,74	2,40
68,33	-3,38	-2,42	-1,75	-1,33	4,35	4,05	3,54
90	-3,91	-3,01	-2,01	-1,14	5,91	5,38	7,01

а) Данные Томкинса [22], молярная шкала.

Таблица 6

ЭФФЕКТЫ СРЕДЫ ($m\gamma_H$) ДЛЯ ИОНА ВОДОРОДА
В ВОДНО-МЕТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ^{а)}

Содержание метанола, вес. %	$\lg m\gamma_H$		
	Измайлов [17]	Фикинс и сотр. [21], Томкинс [22]	Де Линьи и Альфенаар [24]
0	0	0	0
10	—	—0,37	—0,19
20,22	0,14	—0,67	—
33,4	0,25	—1,41	—
43,12	0,35	—2,05	—1,02
50	0,43	—2,37	—
68,33	0,70	—3,38	—
80	0,95	—	—
87,7	—	—	—1,98
90	1,45	—3,91	—
100	3,3	—	—0,88

а) Для процесса переноса $H^+(H_2O) = H^+(CH_3OH - H_2O)$.

показывает, что катионы (включая протон) более стабильны в водно-метанольных растворах, чем в чистой воде, а анионы — наоборот.

Де Линьи и Альфенаар [24, 25] усовершенствовали метод Фикинса. Они представили изменение свободной энергии иона при переносе его из одного растворителя в другой в виде суммы электростатической и нейтральной составляющих:

$$\Delta G_i^0 = \Delta G_i^0(\text{эл.}) + \Delta G_i^0(\text{нейтр.}) \quad (24)$$

В соответствии с уравнением Борна только электростатическая составляющая энергии переноса стремится к нулю с увеличением радиуса иона [26]. Де Линьи и Альфенаар оценили значение $\Delta G_i^0(\text{нейтр.})$ из данных по растворимости благородных газов и метана в воде и метаноле. Затем эту нейтральную составляющую вычли из значений свободных энергий, определенных Фикинсом и сотрудниками, а разности экстраполировали на $1/r_a = 0$ в предположении, что при $r_a > 10$ Å сохранится наклон, определенный уравнением Борна. Для каждого состава растворителя были построены два графика, которые в пределе при $1/r = 0$ должны пересечься в точке $\Delta G_i^0(H^+)$. Первый график представляет собой зависимость $\Delta G_i^0(H^+) - \Delta G_i^0(\text{эл.})(X^-)$ от $1/r_X$, где X^- — ион галогена, а второй график — зависимость $\Delta G_i^0(H^+) - \Delta G_i^0(\text{эл.})(M^+)$ от $1/r_M$, где M^+ — ион щелочного ме-